

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-291527

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/12

H01M 2/16

H01M 4/68

H01M 4/74

(21)Application number : 2000-
103047

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.2000

(72)Inventor : HORIE SHOJI

(54) LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a deep discharge life of a lead-acid battery having a configuration in which a negative electrode plate is housed in a bag-type separator in order to improve overcharge life properties.

SOLUTION: In a lead-acid battery wherein an expanding lattice consisting of Pb-Sn-Ca alloy is used for a positive electrode plate and a negative electrode plate, and an electrode plate group is equipped in which the negative electrode plate is wrapped by a bag-type separator, at the surface or a part of surface of the expanding lattice, which is used for the positive electrode plate, a lead alloy layer containing Sb is installed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-291527
(P2001-291527A)

(43) 公開日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M 10/12		H 0 1 M 10/12	K 5 H 0 1 7
2/16		2/16	P 5 H 0 2 1
4/68		4/68	Z 5 H 0 2 8
4/74		4/74	B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-103047 (P2000-103047)

(22) 出願日 平成12年4月5日 (2000. 4. 5)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 堀江 章二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

F ターム (参考) 5H017 AA01 CC05 DD05 EE03 HH01

HH03

5H021 CC18 EE04 HH03

5H028 AA05 CC05 HH01 HH05

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 過充電寿命特性を向上させるために負極板を袋状セパレータに収納した構成を有する鉛蓄電池の深い放電寿命を改善すること。

【解決手段】 Pb-Sn-Ca合金からなるエキスパンド格子を正極板および負極板に用い、負極板を袋状のセパレータで包み込んだ極板群を備えた鉛蓄電池において正極板に用いたエキスパンド格子の表面または表面の一部に、Sbを含有する鉛合金層を設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Pb-Sn-Ca 合金からなるエキスパンド格子を正極板および負極板に用い、負極板を袋状のセパレータで包み込んだ極板群を備えた鉛蓄電池であって、正極板に用いたエキスパンド格子の表面の少なくとも一部に Sb を含有する鉛合金層を備えたことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】 前記極板群が有する正極活物質の化学当量を前記極板群が有する負極活物質の化学当量よりも小さく構成したことを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】 前記セパレータは微孔性のポリオレフィン系樹脂からなるとともにそのベース厚みが 0.25 mm 以下としたことを特徴とする請求項 1 もしくは 2 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】 前記鉛合金層中の Sb 含有量が 1.0 質量%から 10.0 質量%であることを特徴とする請求項 1、2 もしくは 3 に記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛蓄電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】正、負極格子体に Pb-Sn-Ca 系合金を用いた鉛蓄電池は、自己放電が少なく、保存特性に優れ、使用中の減液が少ない等の特徴があり、広く使用されている。

【0003】一方、鉛蓄電池のセパレータには、従来から多用されてきたガラス繊維を主体とするガラスマットとパルプを主成分としたセパレータを併合した平板状のセパレータに代り、電気抵抗が小さく、低コストである微孔性のポリエチレン等の合成樹脂フィルムあるいはシートからなるセパレータが広く用いられている。この合成樹脂製のセパレータは、正極板の活物質の脱落による極板下部での内部短絡の防止や生産性の向上を目的として、正負いずれかの極板を包み込む袋状の構成としたものが一般的である。また、このセパレータは 0.2 mm 前後の厚みであるが、正、負極板間を所定の距離に維持するため、線状の複数のリブが形成されており、通常、リブは正極板による酸化劣化を直接受けまいよう正極板に接する面に設けられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】正極板をセパレータで包み込む場合、正極板は格子の酸化による体積膨張のためにセパレータにストレスを与え、最後にはセパレータが破損し、内部短絡を招いてしまうことがある。従って、一般的に、正極板に比較して体積変化の少ない負極板をセパレータで包み込む方が電池寿命に有効的であると考えられる。

【0005】しかしながら、特に最近の自動車用鉛蓄電

池は自動車の電装部品の増加等によって、電池がより放電傾向で使用される傾向があり、このような点を想定した寿命試験において、Pb-Sn-Ca 合金からなる格子を正極板および負極板に用い、負極板をセパレータで包み込む構成の電池で寿命が短くなることが解ってきた。この原因を詳細に調べたところ、正極板を袋状セパレータで包み込む場合に比べて、負極板を包み込んだ構成の電池は、定電圧充電時の末期の電流値が小さく、特に正極での充電量が不足することが明らかとなった。このため、電池の充電状態が徐々に下がることで正極の放電性能が低下し、見かけ上早期に寿命に至っていた。つまり、使用中の充電受け入れ性の低下による寿命低下が見られた。

【0006】本発明は上記課題を解決するものであり、このような寿命低下を抑制することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の請求項 1 の発明は Pb-Sn-Ca 合金からなるエキスパンド格子を正極板および負極板に用い、負極板を袋状のセパレータで包み込んだ構成の鉛蓄電池であって、正極板に用いたエキスパンド格子の表面または表面の一部に、Sb を含有する鉛合金層を形成するものである。本発明の請求項 2 の発明は請求項 1 の構成を有する鉛蓄電池において、極板群が有する正極活物質の化学当量は負極活物質の化学当量よりも小さく構成した鉛蓄電池を示すものである。本発明の請求項 3 の発明は請求項 1 もしくは請求項 2 の構成を有する鉛蓄電池において前記セパレータは微孔性のポリオレフィン系樹脂からなるとともにそのベース厚みが 0.25 mm 以下とするものである。本発明の請求項 4 の発明は請求項 1、2 もしくは 3 の構成を有する鉛蓄電池において前記鉛合金層中の Sb 含有量が 1.0 質量%から 10.0 質量%であることを示すものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態による鉛蓄電池の正極板に用いる格子は、Pb-Sn-Ca 合金を圧延加工することで連続したシート状とし、これに複数のスリットを入れて引き伸ばす所謂エキスパンド加工によって網目状に展開することによって形成される。

【0009】本発明は、図 1 のように、Pb-Sn-Ca 合金をシート状に圧延ローラ 7 を用いて圧延加工する際、Sb を含有する鉛合金 2 を上記鉛合金シート 1 の表面に配して、共に圧延加工することにより圧延鉛合金シート 3 を得る。この圧延鉛合金シート 3 の表面上に Sb を含有した鉛合金層を形成することができる。ここで Sb を含有する鉛合金としては Sb の含有量が 15 質量%以下とすることが圧延鉛合金シート 1 と圧延鉛箔 2 との間の密着性を確保する上で好ましい。

【0010】次に圧延鉛合金シート 3 の圧延方向に平行

に複数のスリットを千鳥状に形成し、その後スリット部を展開伸張することによりエキスパンド網目部が形成される。このエキスパンド網目部に活物質ペーストが充填された後、所定の形状に切断、熟成乾燥して正極板 4 が得られる。負極板に関しても正極板と同様の製造工程を経るが、圧延鉛合金シート上には S b を含有する鉛合金層を形成しないものを用いる。この正極板 4 と負極板 5 および微孔性ポリオレフィン樹脂、一般的には微孔性ポリエチレン製のセパレータ 6 を用い、図 2 に示すように、負極板を袋状のセパレータ 6 で包み込む形で極板群を構成するものである。このセパレータ 6 は正極板 4 との対向する面に正極板 4 とセパレータ 6 のベース部 6 a との接触を避ける目的で上下方向に複数本のリブ 6 b が形成されている。以降の工程は常法にしたがって本発明の鉛蓄電池が構成される。

【0011】このような本発明の構成によれば鉛蓄電池の各使用段階で以下の作用により、深放電寿命を改善することができる。と推測される。

【0012】①寿命初期の段階

すなわち鉛蓄電池の使用をはじめて間もない時期においては負極板には実質上 S b が存在しないので優れた減液性能を確保することができる。また、正極格子表面に存在する S b は正極活物質中に溶出して活物質間の結合を強固とし、特に深い放電が行われる場合でも正極活物質の劣化を抑制することができる。

【0013】②寿命中期以降の段階

正極格子の酸化腐食により正極板の膨張が進行するが正極板はセパレータに被覆されていないのでセパレータと正極板とが干渉してセパレータに穴や亀裂が入ることによる正極板と負極板間の短絡を発生させることはない。負極板の極板面はセパレータに覆われた構成により見かけ上、負極板周囲の電解液の拡散が正極板のそれに比較してより制限された状態となるため、充電時での負極の分極は増大する。通常、鉛蓄電池の充電は定電圧制御で行われるため、充電時におけるこのような負極分極の増大は正極での分極は少なくなる。結果として正極での充電電流が低下し、正極活物質の充電電氣量が十分に確保できない状態となっていた。本発明の構成によれば、寿命進行にしたがって、正極格子表面から溶出した S b はセパレータを通過して序々に析出することによって負極の分極を低下させることができる。負極の分極は前述した定電圧充電条件化で正極の分極の増大を引き起こし、正極での充電電氣量を必要十分に確保することができる。

【0014】このように S b の負極への効果は正極での充電不足が顕著となる寿命中期以降に作用し、正極での

充電不足を解消することにより深い放電における電池寿命の低下を抑制するものと推測される。

【0015】上記のような作用効果に鑑み、セパレータ 6 のベース部 6 a の厚みを 0.25 mm 以下に薄く構成することが好ましい。このような構成であれば S b の負極への移行が円滑となり、正極での充電不足をより抑制することができる。また極板群が有する正極活物質の化学当量を負極活物質の化学当量よりも小さくすることが好ましい。これは前述した他の構成とあいまって充電時の正極の分極を増大させ、正極での充電不足を抑制することができる。さらに、本発明の深放電寿命特性改善効果を特に顕著に得るためにはエキスパンド格子表面に形成した表面層中に含有する S b 量を 1.0 質量%~10.0 質量%とすることが好ましい。

【0016】

【実施例】次に本発明の実施例を示す。

【0017】<実施例 1>図 1 のように、連続的に鑄造した 15 mm 厚の Pb-0.07 質量%Ca-1.3 質量%Sn-Pb 合金スラブ 1 を段階的に圧延して厚み 1.2 mm の鉛合金シート 3 を作製した。この際、厚み 0.2 mm の Pb-7 質量%Sb 合金の圧延箔 2 をシート 3 の表面に重ね合わせて同時に圧延することにより付与した。比較のため、この圧延箔 2 を重ね合わせないシートも作製した。これらの 2 種類のシートをエキスパンド加工して網目部を形成し、この網目部に活物質ペーストを充填することにより 2 種類の正極板、すなわち、正極格子表面上に S b を含有する鉛合金層を正極板 4 とこの鉛合金層を形成しなかった正極板を得た。負極板 5 は Pb-0.07 質量%Ca-0.3 質量%Sn 合金の厚み 0.8 mm の鉛合金シートを同様にエキスパンド加工して得た。一方、セパレータ 6 はベース部 6 a での厚み 0.20 mm、リブ 6 b を含めた総厚みが 1.25 mm の微孔性ポリエチレン製シートを用い、リブ 6 b のある面を内側にして正極板を包み込む形とリブを外側にして負極板を包み込む形の 2 種類の袋状セパレータを作製した。また単位セルあたりの正極活物質量を 2200 g と一定とし、負極活物質量を変化させることにより正極板と負極板の活物質充填量の比率を様々に変化させて作成した。

【0018】上記正極板とセパレータをそれぞれ組み合わせて、セル当たり正極板 5 枚、負極板 6 枚からなる 55D23 形の自動車用鉛蓄電池 (12V48Ah) を表 1 のような構成の組み合わせで作成し試験に供した。

【0019】

【表 1】

電池記号	正極格子表面処理	セパレータ	正極活物質当量/負極活物質当量	深放電寿命特性 (サイクル数)	過充電寿命特性 (サイクル数)	備考
A1	格子表面にPb-S b合金層形成なし	正極板を袋状セ パレータに収納	0.9	2020	8	従来例
A2			1.00	1980	6	従来例
A3			1.1	1800	8	従来例
B1		負極板を袋状セ パレータに収納	0.9	1435	11	比較例
B2			1.00	1420	11	比較例
B3			1.1	1400	11	比較例
C1	格子表面にPb-S b合金層形成あり	正極板を袋状セ パレータに収納	0.9	2520	7	比較例
C2			1.00	2480	7	比較例
C3			1.1	2380	7	比較例
D1		負極板を袋状セ パレータに収納	0.9	2480	11	好ましい本発明例
D2			1.00	2400	11	本発明例
D3			1.1	2220	11	本発明例

【0020】これらの電池について、次のようなパターンの寿命試験を実施した。この寿命試験は、前述したように深い放電が入る放電傾向の使われ方を想定した次のような寿命試験（以下深放電寿命試験）とした。すなわち75℃雰囲気中にて、JISD5301軽負荷寿命試験におけるサイクル時の放電および充電の時間を各々8分および16分として、280サイクル毎に356A放電を行い、この時の30秒目の端子電圧にて寿命を判定した。この試験結果を表1に示した。

【0021】表1に示した結果から従来例の電池の中で袋状セパレータ中に負極板を収納する構成の電池（B1、B2、B3）では、正極板をセパレータ中に収納する構成の電池よりも寿命低下が著しい。これは、定電圧充電時の末期の電流値が小さく、充電不足に伴う電池の充電状態の低下によるものであると推測される。一方、本発明例の電池（D1、D2、D3）では袋状セパレータで負極板を包みこむ構成を有しているが従来例の電池（B1、B2、B3）に比較して良好な寿命特性を有していることが確認できた。さらに本発明例の電池の中

* 池に見られたような正極活物質中での硫酸鉛の顕著な蓄積は認められなかった。

【0022】つぎに表1に示した電池について前記した深放電寿命試験とは別に過充電傾向で使われる場合を想定して過充電寿命試験を行った。この試験条件は75℃雰囲気中にて、JISD5301軽負荷寿命試験におけるサイクル時の放電を行わず、充電を連続112時間とした後に356A放電を行い、放電開始後30秒目の端子電圧が7.2V以下になった時点で寿命とした。この過充電試験の結果を同じく表1に示す。表1に示した結果から正極板をセパレータで包みこんだ電池についてはいずれも正極格子の伸びによりセパレータ底部に穴があき、これにより正極-負極間が短絡し、早期に寿命に至っていた。負極板をセパレータで包みこんだ電池については従来例、本発明例の電池とも良好な寿命特性を示していた。

【0023】表1に示した結果から本発明の電池は過充電寿命特性と深い放電が入った場合での寿命特性（深放電寿命）の両方にすぐれた特性を得られることがわかった。

【0024】＜実施例2＞実施例1における本発明の電池D1についてセパレータ6のベース部6aの厚みを0.10mmから0.40mmに変化させた電池を作製した。これらの電池について実施例1における深放電寿命試験を行った。その結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

セパレータのベース 部厚み(mm)	深放電寿命特性 (サイクル数)	備考
0.1	2400	好ましい本発明例
0.15	2400	↑
0.2	2400	↑
0.25	2480	↑
0.3	2400	本発明例
0.35	2120	↑
0.4	2080	↑

【0026】表2に示した結果からセパレータのベース 50 部の厚みを0.25mm以下にすることが好ましいこと

が確認できた。セパレータ厚みがより厚くなることにより、正極板から溶出したSbの負極への移行が阻害される結果、正極板での充電不足解消という本発明の効果が低下したものと推測される。

【0027】またさらに実施例1における本発明の電池D1について正極格子表面に形成したPb-Sb系合金*

*中のSb濃度に関しては0.5質量%、1.0質量%、5.0質量%、7.0質量%、10質量%、15質量%として、実施例1の深放電寿命試験を行った。その結果を表3に示す。

【0028】

【表3】

エキスパンド格子表面層のSb含有量 (質量%)	深放電寿命特性 (サイクル数)	減液量(g)	備考
0.5	2080	690	本発明例
1	2420	700	好ましい本発明例
5	2460	705	↑
7	2480	700	↑
10	2420	710	↑
15	2380	1050	本発明例

【0029】表3に示した結果からSb含有量が1.0%質量以上とすることが特に深放電寿命改善に有効である。しかしながら、Sb含有量が15質量%の場合には、10質量%の場合に比較して試験中の減液量が1.5倍となり、正極ならびに負極格子体にPb-Sn-Ca系合金を用いた鉛蓄電池本来のメリットである減液特性が低下するため、正極格子表面のPb-Sb合金層のSb濃度は1.0~10質量%が適当である。

【0030】以上の実施例では、正極格子表面にPb-Sb合金層を用いたが、この合金層中にさらにSnを含有させたPb-Sb-Sn合金層の場合も同様の結果が得られる。Snを含有させる理由は鉛合金シートの表面にSb系合金箔を付与させる際の生産性向上に有効な点

等があげられる。

【0031】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、電池が放電傾向で使用される場合の充電受け入れ性に起因する※

※性能低下を抑制し、深放電寿命特性の優れた鉛蓄電池を過充電寿命特性を損なうことなく得ることが可能となり、工業上、極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

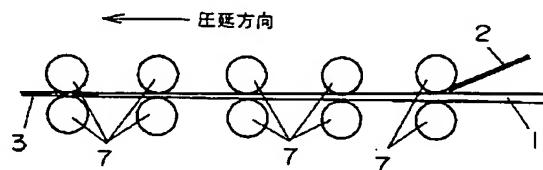
【図1】鉛合金シートの製造工程を示す図

【図2】(a)極板群の構成を示す断面図
(b)極板群の構成を示す断面図

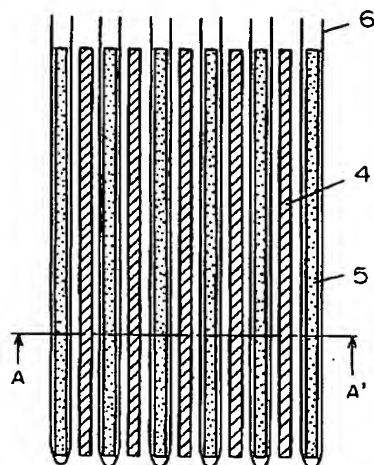
【符号の説明】

- 1 スラブ
- 2 圧延箔
- 3 鉛合金シート
- 4 正極板
- 5 負極板
- 6 セパレータ
- 6a ベース部
- 6b リブ
- 7 圧延ローラ

【図1】



(a)



(b)

